

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002)

PCT

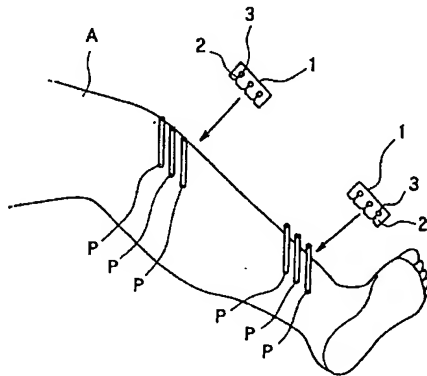
(10) 国際公開番号  
WO 02/054998 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A61F 13/36, A61L 15/28, A61B 17/12 [JP/JP]; 〒113-0034 東京都文京区湯島1丁目12番4号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07631
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 4 日 (04.09.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-5229 2001 年 1 月 12 日 (12.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ホギメディカル (HOGY MEDICAL CO., LTD.)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 谷口久美子 (TANIGUCHI, Kumiko) [JP/JP]. 河野 功 (KOHNO, Isao) [JP/JP]. 田辺孝治 (TANABE, Koji) [JP/JP]. 徐吉夫 (JO, Yoshio) [JP/JP]; 〒113-0034 東京都文京区湯島1丁目12番4号 株式会社 ホギメディカル内 Tokyo (JP). 大西五三男 (OHNISHI, Isao) [JP/JP]. 小崎慶介 (KOSAKI, Keisuke) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都文京区本郷7丁目3番1号 東京大学医学部整形外科内 Tokyo (JP). 小山友里江 (KOYAMA, Yurie) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都文京区本郷7丁目3番1号 東京大学医学部附属病院内 Tokyo (JP).

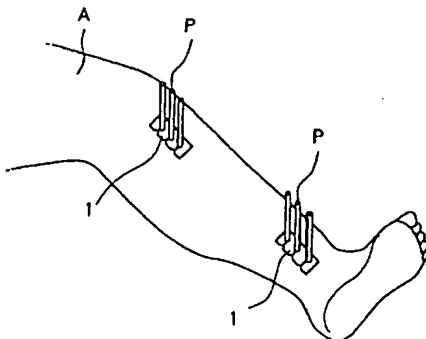
[続葉有]

(54) Title: ABSORBABLE PROTECTIVE COATINGS FOR WOUND WITH THE USE OF CELLULOSE SPONGE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: セルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材とその製造方法



(57) Abstract: Absorbable protective coatings for wound which are excellent in absorbability and liquid-holding properties, have elevated shape-retention properties and strength and improved working properties, and can promote hemostatic and therapeutic effects at the wound site. These coatings are produced by solidifying by heating a stock sponge solution comprising viscose and crystalline mirabilite as the main components and being free from any reinforcing agent or containing a natural fiber as a reinforcing agent, molding it to give a thickness somewhat larger than the desired level; compressing the same to give a sheet of the desired thickness; if needed, carboxymethylating hydroxyl in the glucose unit constituting the cellulose sponge to give a degree of substitution of from 0.5 up to 1.0; and notching.



[続葉有]

WO 02/054998 A1



(74) 代理人: 弁理士 梅村莞爾(UMEMURA, Kanji); 〒 添付公開書類:  
101-0041 東京都千代田区神田須田町1丁目19番地 — 国際調査報告書  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, FR, GB, IT).

---

(57) 要約:

ビスコースと結晶芒晶とを主原料として混合した、補強材を含まない又は天然繊維を補強材として含むスポンジ原液に熱処理を施して凝固させ、これを所望の暑さよりやや厚めに成形し、圧縮することにより所望の厚さのシート状とし、さらに必要に応じてセルローススポンジを構成するグルコース単位中の水酸基を置換度が0.5～1.0未満となるようカルボキシメチル化し、切り込みを設けることにより、吸収性、保液性に優れるとともに、保形性及び強度が増し、作業性が改善された、しかも創部の止血治癒効果を高めることが可能な創部用吸収性被覆保護材とその製造方法を提供する。

## 明 細 書

セルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材とその製造方法

### 技術分野

本題発明は、創部における滲出液の吸収や創部の被覆保護及び止血治癒を目的として該創部に直接施用することが可能なセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材とその製造方法に係り、特に、創外固定器のピンやドレーンチューブ、又は気管切開チューブ等が挿入されたピン刺入部やドレーンチューブ挿入部、又は気管切開チューブ挿入部等に直接施用することが可能な創部用吸収性被覆保護材とその製造方法に関する。

### 技術背景

創部における吸収性被覆保護材としては、薄手で柔らかく吸湿性に優れていることから、綿や絹等の単糸を用いて目を粗く織った柔らかい織物であって、織り上げた後、精錬・漂白し消毒を施したガーゼが医療用として一般的に用いられている。例えば、創外固定器のピンが挿入されたピン刺入部は、術後5～7日の間に創面に上皮細胞が現れ、線維芽細胞がコラーゲンや様々な基質を生成し、血管新生が盛んになるといわれていることから、術後出来るだけ早い時期に、感染が無く、ピンホールが収縮し、痂皮の形成が見られない状態に保つことが良く、この時期に異物・壊死組織がなく、微生物が存在せず、適度な温度・湿度・酸素濃度に保たれる環境を整えることが求められるため、ピン刺入部に切り込みを有する、いわゆる割ガーゼを挿んでいた。

しかしながら、該ガーゼは吸収性及び保液性が乏しく、創部における

滲出液が多いと適切に吸収することが出来ずに漏れを生じ、衣服やシーツ等を汚して不衛生なものとしてしまったり、滲出液の漏れを防ぐために頻繁に交換しなければならない煩わしさを有するものであるとともに、滲出液がガーゼに吸収されないと痂皮が形成され、新生細胞を痂皮ごと取ってしまったり、滲出液による自家感作性皮膚炎を生じ、発疹や痒みを伴い創部の治癒を遷延させてしまうことがある。

また、上記ガーゼは脱落繊維（リント）が発生しやすいため、創部に直接被覆すると該脱落繊維が創部に容易に付着してしまい衛生面からあまり望ましいものではなく、しかも、該ガーゼは創部が乾燥しやすいものであるため、例えば、創外固定用ピンの刺入部もしくはドレーンチューブの挿入部等の創部に割ガーゼを挿むこととすると、脱落繊維が付着したまま乾燥してしまうことが多々あり、該割ガーゼを除去することは非常に困難なものである。特に、創部が乾燥する場合、ガーゼ本体から分離された脱落繊維だけが創部に付着乾燥するのではなく、ガーゼ本体が創部に付着乾燥してしまうものであることから、ガーゼ本体を創部から剥がす場合に新生細胞を痂皮ごと取ってしまい、患者に痛みを伴わせ、また、創部の治癒を遷延させてしまうことがある。

さらに、上記ガーゼは柔軟なものであることからそのままでは固定できず、創外固定器のピンに固定するにはその上から圧迫固定用ゴム板を装着するようにしなければならないが、その場合、創部が腫れていたりすると、該圧迫固定用ゴム板によって圧痕を残すことがあるとともに、創部周囲にかぶれを生じさせてしまう恐れがあることから望ましくない。

また、その他の創部用吸収性被覆保護材としては、ポリウレタン又はポリエステルのスポンジを用いることも検討されたが、吸水性が悪く、この場合は皮膚に水泡が出来てしまい好ましくない。

そこで、吸収性、保液性に優れ、脱落繊維が発生することなく、また、創部が乾燥しにくい、しかも、ある一定の保形性を有して創部への装着を容易とする、直接創部に施用することが可能な創部用吸収性被覆保護材として、ビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合した補強繊維を含まないスポンジ原液を、所定の温度範囲で熱処理を施して薄厚に凝固させることにより、シート状に形成するようにしたセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材が、特許第3072596号により提案された。

しかしながら、このように今のところ最も望ましい上記セルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材ではあるが、創部からの滲出液に対する吸収性、保液性に優れる反面、該滲出液を多く吸収することにより保形性が劣って柔軟なものとなり、該創部用吸収性被覆保護材の創部からの取り外し時に変形してその作業がし辛くなってしまうことがある。しかも、該創部用吸収性被覆保護材の液体に対する吸収性が優れるといっても、粘性の高い液体は吸収しにくいものであった。

また、該創部用吸収性被覆保護材には、脱落繊維の発生を防止する目的から繊維等の補強材が含まれていないため、乾燥した状態での脱着時に破れを生じないように注意する必要がある、また、創部からの滲出液を必要以上に多く吸収することによりその強度が低下してしまうことは否めず、該創部用吸収性被覆保護材の取り外し時に注意しないと破れを生じてしまう恐れもあった。

さらに、該創部用吸収性被覆保護材は、創部からの滲出液を吸収し、保液するのみであり、創部の止血治癒効果を特に高めるものではなかった。例えば、創外固定器のピン刺入部からの滲出液が特に多い場合、滲出液が少ない場合に比較して術後のピン刺入部の創収縮に要する日数が長くなるが、ピン刺入部は、術後出来るだけ早い時期にピンホールが

収縮し、感染徴候が無い状態に保つことが重要であるため、該滲出液が多い場合でも、ピン刺入部の創収縮を良好にするような、しかも、ある一定の保形性を有して創外固定器のピン刺入部への装着を容易とする、直接創部に施用することが可能な吸収性被覆保護材の開発が望まれていた。

#### 発明の開示

本願発明は、このような課題に対処するものであり、かかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、特許第3072596号に開示されたセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材を単に増量したものとするだけでなく、形状も当初の特定の形状を維持することにより、又は繊維等の補強材が含まれてなるセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材であっても、その補強材を選択し、特定の形状とすることにより、今までのように吸収性、保液性に優れ、脱落繊維が発生することなく、また、創部が乾燥しにくい、しかも、一定の保形性を有して創部への装着を容易とする、直接創部に施用することが可能であることは勿論のこと、より一層吸収性、保液性に優れ、かつ、保形性及び強度的に申し分のない、作業性が改善された創部用吸収性被覆保護材とすることが可能であることを見出した。

すなわち、本願発明は、ビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合した補強材を含まないスポンジ原液に熱処理を施して凝固したセルローススポンジを圧縮することによりシート状に形成するようにしたセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材、又は天然繊維からなる補強材を含むビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合したスポンジ原液に熱処理を施して凝固したセルローススポンジをさらに圧縮することによりシート状に形成するようにしたセルローススポンジを用いた創

部用吸収性被覆保護材であり、このような創部用吸収性被覆保護材によって創部を被覆するように直接施用して固定することにより、該創部からの滲出液の吸収及び該創部の保護を行うようにしてなるものである。

ここで、補強材を含む場合、レーヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル、ポリスチレン、フッ素、ラテックス、シリコン、等の合成繊維を補強材とすると、滑りやすく脱落繊維（リント）発生の原因となるため、綿、麻、絹、ラミー、パルプ、等の天然繊維を補強材として用いることとする。また、天然繊維であっても、その長さが1 mm以下であると抜け落ちる可能性があり、さらに、その長さが50 mm以上であると、混練した時に繊維塊ができて原料と均一に混ざらない可能性があるため、5 mm～40 mmの長さをした天然繊維を用いることが望ましい。

また、本願発明の創部用吸収性被覆保護材は、粘性の高い液体の吸収性を向上させるために、補強材を含む上記創部用吸収性被覆保護材のスポンジ原液における芒硝の粒径を大きくしたものでもある。該芒硝の粒径の大きさとしては、0.5 mm～1.5 mmの範囲のものが好ましく、平均粒径が1 mmとなるようにすることが適当である。

また、本願発明の創部用吸収性被覆保護材は、セルロース分子を構成するグルコース単位中の水酸基を、置換度（エーテル化度）が0.5～1.0未満となるように部分的にカルボキシメチル化した天然もしくは再生セルロース繊維からなるセルローススポンジを用いてなるものである。

上述のように、グルコース単位中の水酸基の置換度（エーテル化度）が0.5～1.0未満となるように部分的にカルボキシメチル化し、精製することにより、血液等の組織液の吸収性に優れ、血液と接触した場合には迅速に溶解し、血液凝血カスケードの活性化によって最終的に活

性化されるトロンピンによってフィブリノーゲンから変換されるフィブリンモノマーの凝集反応を促進することで止血効果を示すこととなる。

すなわち、血液凝固カスケードの酵素には全く促進作用せず、トロンピンによって作成したフィブリンモノマーの凝集を促進し、さらに、創傷部の血液あるいは体液との接触により速やかに溶解することにより、創傷部への血小板の粘着と凝集を促して、創傷部でのフィブリンまたは接着蛋白であるフィブロネクチンと相互作用し、フィブロネクチンの細胞接着活性を促す作用を有するものとなる。

さらに、本願発明の創部用吸収性被覆保護材は、用途（施用部位）によってその形態を変更するようにしたものでもあり、例えば、創傷部、褥創、火傷部位、皮膚移植部位等における滲出液の吸収及び保護や、人工肛門、尿路ストーマ造設後の腸液の吸収を目的として用いる場合は、切り込みを有さない単なる薄厚のシート状タイプで良く、また、創外固定器のピン刺入部における滲出液の吸収及び保護や、ドレーン挿入部分における滲出液の吸収及び保護を目的として用いる場合は、片持ち型創外固定器タイプ（前述した薄厚のシート状創部用吸収性被覆保護材に創外固定器のピン又はドレーンチューブを挿入するための切り込みが形成されたもの）、もしくはリング型創外固定器タイプ（同シート状創部用吸収性被覆保護材に創外固定器のピン又はドレーンチューブを挿入するための切り込みと挿通孔が形成されたもの）とする。

該切り込みが形成された創部用吸収性被覆保護材としては、図2に示すように、例えば、セルローススポンジ（10）の一端部（10a）から略中央部へ向かう線状切り込み（2）と該略中央部を部分的に切欠する挿通孔（3）とを形成することにより創部用吸収性被覆保護材（1）としたもの（（イ）参照）や、セルローススポンジ（10）の一端部（10a）から略中央部へ向かう線状切り込み（2）と該略中央部において



少なくとも二方向へ広がる放射状切り込み（４）とを形成することにより創部用吸収性被覆保護材（１１）としたものや（（ロ）参照）、または、セルローススポンジ（１０）の一端部（１０ａ）から略中央部へ向かう開口切り込み（５）と該略中央部を部分的に切欠する挿通孔（３′）とを形成することにより創部用吸収性被覆保護材（２１）としたもの（（ハ）参照）、さらに、セルローススポンジ（１０）の一端部（１０ａ）から略中央部へ向かう開口切り込み（５′）と該略中央部において少なくとも二方向へ広がる放射状切り込み（４′）とを形成することにより創部用吸収性被覆保護材（３１）としたもの（（二）参照）が考えられる。なお、線状切り込み（２）が設けられたセルローススポンジ（１０）の一端部（１０ａ）側にＶ字状の導入切り込み（６）を形成するようにすると、創外固定器のピンやドレーンチューブの導入が行えることとなるので望ましく、また、セルローススポンジに設ける切り込みの位置や数、及び大きさは、施用個所等必要に応じて適宜変更するようにしてなるものである。

そして、このような切り込みが形成された創部用吸収性被覆保護材、例えば、図２（イ）に示す切り込みが形成された創部用吸収性被覆保護材（１）は、図１に示すように、脚部（Ａ）に固定された創外固定器のピン（Ｐ）に導入切り込み（６）部分を合わせるようにして押し込むことにより、容易に切り込み（２）が開いて該ピン（Ｐ）が孔部（３）に挿入し、該創部用吸収性被覆保護材（１）が創部を被覆するように装着されることにより、該創部からの滲出液の吸収及び該創部の被覆と保護を行なうものである。

また、本願発明は、上記創部用吸収性被覆保護材を、１）ビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合した補強材を含まないスポンジ原液を、３５℃～７０℃の温度範囲で熱処理を施して所望の厚さよりやや厚

めのシート状に凝固させ、次いで、凝固したセルローススポンジを圧縮して所望の厚さのシート状に形成することにより、又は2) ビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合した補強材を含まないスポンジ原液を、35℃～70℃の温度範囲で熱処理を施す第一の温度保持工程により流動性が無くなるまで所望の厚さよりやや厚めのシート状に凝固させ、引き続き90℃～100℃の温度範囲で熱処理を施す第二の温度保持工程により完全に凝固させ、次いで、凝固したセルローススポンジを圧縮して所望の厚さのシート状に形成することにより、又は3) 天然繊維からなる補強材、望ましくは、少なくとも5mm～40mmの長さをした天然繊維を補強材として含むビスコースと、粒径が比較的大きい結晶芒硝、好ましくは粒径が0.5mm～1.5mmの範囲の大きさをした該芒硝とを主原料として混合したスポンジ原液を、75℃～90℃の温度範囲で熱処理を施して凝固させ、次いで、凝固したセルローススポンジを所望の厚さよりやや厚めにスライスし、その後、これを圧縮して所望の厚さのシート状に形成することにより、それぞれ製造するようにしてなるものでもある。

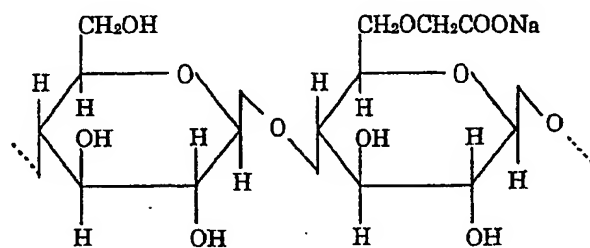
また、本願発明は、セルローススポンジの圧縮を、温度を掛けながら行ってなるものでもある。このように、温度を掛けることによって密度が濃く所望の厚さをしたシート状に形成し易くなる。そして、その際の温度等の条件としては、145℃～155℃の温度で、5～20秒間、6.0MPa～8.0MPaの圧力を加えることにより行うことが望ましい。なお、圧縮は加工しやすくするため2段階で行うこととすると良い。すなわち、1回目はニップローラー等で変形を矯正し、2回目に温度を掛けながら目的とする所望の厚さに圧縮することとする。

また、本願発明の可溶性の創部用吸収性被覆保護材は、セルローススポンジのセルロース分子を構成するグルコース単位中の水酸基を置換度

(エーテル化度)が0.5～1.0未満となるように部分的にカルボキシメチル化したセルロース繊維からなるものであり、圧縮したセルローススポンジを水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、モノクロロ酢酸溶液と一定時間、好ましくは4～18時間反応させて、セルローススポンジを構成するグルコース単位中の水酸基を置換度(エーテル化度)が0.5～1.0未満となるように部分的にカルボキシメチル化し、精製することにより製造してなるものでもある。

そして、補強材を含む可溶性の創部用吸収性被覆保護材の製造にあたっては、上述のカルボキシメチル化反応を受けうるセルロースを成分としたパルプ、綿、等の天然繊維を補強材として用いることとする。従って、本願発明の好ましい可溶性の創部用吸収性被覆保護材は、セルロースを構成する構造単位として次式で示される化学式をもって表すことができる。

[化1]



なお、本願発明の可溶性の創部用吸収性被覆保護材は、上記の化学式で表されるものに限定されず、セルロース分子中のグルコース単位中の水酸基が0.5～1.0未満の置換度でカルボキシメチル化(エーテル化)されており、目的とする可溶性創傷治癒止血効果を発揮するもので

あれば、本願発明の範囲内に包含されることはいうまでもない。

ここで、本願発明において用いるセルローススポンジの一般的な製造方法を説明する。

まず、補強材を含まないセルローススポンジは、ビスコースに結晶芒硝とポリオール化合物、必要に応じて界面活性材を混合し、得られたスポンジ原液を成形型内に所望の厚さよりやや厚めとなるように流し込み、次いで、比較的低温にて加熱処理を行い、その後、圧縮してシート状に形成することにより、もしくは、比較的低温の第一の温度保持工程及び該第一の温度保持工程よりも高い温度の第二の温度保持工程にて加熱処理を行い、その後、圧縮して所望の厚さのシート状に形成することにより、それぞれ製造してなるものである。

そして、上述した各セルローススポンジを用いた本願発明の創部用吸収性被覆保護材は、そのまま用いることとしても良いが、必要（施用する箇所）に応じて、切り込みを設けることにより製造してなるものでもある。

また、本願発明の補強材を含まない可溶性の創部用吸収性被覆保護材の場合は、圧縮して所望の厚さのシート状に形成したセルローススポンジを水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、モノクロロ酢酸溶液と一定時間、好ましくは4～18時間反応させて、セルローススポンジを構成するグルコース単位中の水酸基を置換度（エーテル化度）が0.5～1.0未満となるように部分的にカルボキシメチル化し、精製することにより製造してなるものでもある。このようにして製造された補強材を含まない可溶性の創部用吸収性被覆保護材もまた、そのまま用いることとしても良いが、必要（施用する箇所）に応じて、切り込みを設けることとしても良い。

補強材を含まないセルローススポンジの場合、ビスコースは、通常、

ビスコースレーヨン用のビスコースを使用するのが工業的には有利であり、有効に利用できる。このビスコースレーヨン用のビスコースとしては、普通ビスコース、強力レーヨン用ビスコース等が使用でき、特に制限されない。ビスコースのセルロース成分の重合度は200～400、特に好ましくは250～350である。重合度が400より高いセルロースは、得られるスポンジが硬くなり好ましくなく、また200より低いセルロースは、得られるスポンジが弱くなり好ましくない。具体的には、セルロース濃度5～10重量%、アルカリ濃度3～8%、ホッテンロート価5～12、落球粘度20～300 sec/20℃、 $\gamma$ 価45～70の範囲のものが好ましく使用される。

セルロース濃度が5重量%より低いビスコースを用いた場合はビスコース粘度が低くなり、スポンジ原液中で結晶芒硝の沈降が生じ、その結果得られるスポンジの気孔が不均一となり好ましくない。逆にセルロース濃度が10重量%より高いビスコースを用いた場合は、ビスコース粘度が高くなり、結晶芒硝の均一な混合が困難になり、その結果得られるセルローススポンジの気孔が不均一となり、均一な柔軟性と均一な強度を有するセルローススポンジとすることができず、好ましくない。

また、アルカリ濃度が3%より低いビスコースの場合、 $\gamma$ 価が45より低いビスコースの場合、或いはホッテンロート価が5より低いビスコースの場合は、いずれも、スポンジ原液が凝固し易く、結晶芒硝の練り込み操作や、成形型への充填時に凝固が生じ、好ましくない。一方、アルカリ濃度が10%より高いビスコースの場合、 $\gamma$ 価が70より高いビスコースの場合、或いはホッテンロート価が12より高いビスコースの場合は、いずれも、スポンジ原液が凝固しにくく、凝固工程に時間がかかり、好ましくない。

さらに、落球粘度が20 secより低い場合、ビスコース粘度が低く

なり過ぎ、スポンジ原液中で結晶芒硝の沈降が生じ、その結果得られるスポンジの気孔が不均一となり上記と同じ理由で好ましくない。逆に300secより高い場合、ビスコース粘度が高過ぎ、結晶芒硝の均一な混合が困難になり、その結果得られるスポンジの気孔が不均一となり上記と同じ理由で好ましくない。

結晶芒硝は、平均粒径が0.2mm以下のものが適当であり、特に0.01mm～0.2mmの範囲のものが好ましい。結晶芒硝の平均粒径が0.2mmより大きいとセルローススポンジを構成する気孔（セル）の径が大きくなり、乾燥時の収縮性、膨潤回復率に悪影響を与える。さらに、得られるセルローススポンジの強度にばらつきが生じる。

また、結晶芒硝の添加量は、ビスコース中のセルロースに対し、50～100倍量、好ましくは60～80倍量（重量比）とするのが良い。

結晶芒硝の添加量がビスコース中のセルロース重量に対して50倍重量未満であると、乾燥時の見かけの密度が高くなり過ぎ、気孔壁が厚くなり、その結果得られるスポンジの柔軟性が損なわれる。また、添加量が100倍量より多くなると、混合操作においてスポンジ原液の粘度が高くなり、得られるスポンジの強度が低くなり過ぎてこのましくない。

界面活性剤は、ビスコースに添加することによってスポンジ原液の流動性を向上させること、すなわち、粘度を適度に下げることができるので、成型型への充填の際にエアを抱き込むことが少なくなり、作業性を向上させることができるとともに、強度や柔軟性等の品質の安定したセルローススポンジを得ることができる。界面活性剤のビスコースへの添加は必要に応じて行い、アルカリ濃度、 $\gamma$ 価、及びホッテンロート価が比較的高いビスコースを使用してなるスポンジ原液の場合、流動性は十分に高いので、界面活性剤を添加する必要はない。

上記界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤及び／又は非イオン界

面活性剤が使用できる。陽イオン界面活性剤はビスコースを変成させるので好ましくない。特に好ましい界面活性剤は、ドテシル硫酸ナトリウム、ソルビタンモノオレイン酸エステル、及びこれらの界面活性剤のエチレンオキサイド付加物（例えば、ソルビタンモノオレイン酸エステル+20 ( $C_2H_4O$ )) から選ばれた1種以上のものである。何れの界面活性剤もあらかじめビスコースに添加しておけば使い易い。

添加量はビスコースに対して1.0重量%以下が好ましい。より好ましくは、0.02~1.0重量%で、特に好ましくは、0.1~1.0重量%である。0.02重量%より少ない量では添加効果が無い。

また、1.0重量%以上添加しても添加効果は変わらないので無駄である。さらに、界面活性剤が固体の時は、あらかじめ後記するポリエチレングリコールと混合し添加すると好適である。

なお、ビスコースへの添加剤として公知のポリオール化合物のうちグリセリン等はスポンジが硬くなり使用できないが、この原因は不明である。また、ポリエチレングリコールは、ビスコースへの添加に際しては、一部を先に添加しておき、後に界面活性剤と共に残りのポリエチレングリコールを添加することにより添加量を調製するのが良い。

上記各原料の混合は、まず、ビスコースに対してポリアルキレングリコールを混合し、次いで必要に応じて界面活性剤を混合し、最後に芒硝を混合することが一般に行われる。さらに、必要に応じてこの混合工程で顔料や、硫酸バリウムなどのX線非透過材等を混合することもできる。混合装置は、ビスコース温度が20℃以上にならないように調製できる冷却機構を有する装置であれば特に制限されない。ビスコース温度が20℃を上回ると、ビスコースの凝固が開始され、均一な気孔が出来にくい。結晶芒硝、ポリアルキレングリコール及び界面活性剤の添加・混合はビスコースにこれら3種を同時に混合することもできる

が、予めポリアルキレングリコール、界面活性剤を添加したビスコースに、結晶芒硝を添加するのが好ましい。

一方、補強材を含むセルローススポンジは、予め補強材として天然繊維を加えて熟成させたビスコースに、結晶芒硝とポリオール化合物、必要に応じて界面活性材を混合し、得られたスポンジ原液を成形型内に圧力充填し、比較的高温にて加熱処理を行い、次いで、加熱処理後のセルローススポンジを予め所望の厚さよりやや厚めにスライスしてから、これを圧縮してシート状に形成することにより、もしくは、得られたスポンジ原液を成形型内に所望の厚さよりやや厚めとなるように圧力充填し、比較的低温にて加熱処理を行い、その後、圧縮して所望の厚さのシート状に形成することにより、それぞれ製造してなるものである。そして、上述した各セルローススポンジを用いた本願発明の創部用吸収性被覆保護材は、そのまま用いることとしても良いが、必要（施用する箇所）に応じて切り込みを設けることにより製造してなるものでもある。

また、本願発明の補強材を含む可溶性の創部用吸収性被覆保護材の場合には、圧縮して所望の厚さのシート状に形成したセルローススポンジを水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、モノクロロ酢酸溶液と一定時間、好ましくは4～18時間反応させて、セルローススポンジを構成するグルコース単位中の水酸基を置換度（エーテル化度）が0.5～1.0未満となるように部分的にカルボキシメチル化し、精製することにより製造してなるものである。補強材を含む可溶性の創部用吸収性被覆保護材の製造にあたっては、カルボキシメチル化反応を受けうるセルロースを成分としたパルプ、綿、等の天然繊維を補強材として用いることが必要である。このようにして製造された補強材を含む可溶性の創部用吸収性被覆保護材もまた、そのまま用いることとしても良く、必要（施用する箇所）に応じて切り込みを設けるようにしても良い。



この場合のビスコースは、セルロース成分の重合度が600～700のものが好ましい。重合度が高いセルロースは、ビスコースが固く、溶解性が悪化し、重合度が低いセルロースは、粘度が低くなりすぎ好ましくない。具体的には、セルロース濃度6～9重量%、アルカリ濃度7.8～8%、ホッテンロート価8～10、落球粘度50～200 sec/20℃、 $\eta$ 価70～75範囲のものが好ましく使用される。

そして、セルロース濃度が5重量%より低いビスコースを用いた場合はビスコース粘度が低くなり、スポンジ原液中で結晶芒硝の沈降が生じ、その結果得られるスポンジの気孔が不均一となり好ましくない。逆にセルロース濃度が10重量%より高いビスコースを用いた場合は、ビスコース粘度が高くなり、結晶芒硝の均一な混合が困難になり、その結果得られるセルローススポンジの気孔が不均一となり、均一な柔軟性と均一な強度を有するセルローススポンジとすることがきかず、好ましくない。

また、アルカリ濃度が7.8%より低いビスコースの場合、 $\eta$ 価が70より低いビスコースの場合、或いはホッテンロート価が5より低いビスコースの場合は、いずれも、スポンジ原液が凝固し易く、結晶芒硝の練り込み操作や、成形型への充填時に凝固が生じ、好ましくない。一方、アルカリ濃度が8%より高いビスコースの場合、 $\eta$ 価が75より高いビスコースの場合、或いはホッテンロート価が10より高いビスコースの場合は、いずれもスポンジ原液が凝固しにくく、凝固工程に時間がかかり好ましくない。

さらに、落球粘度が20 secより低い場合、ビスコース粘度が低くなり過ぎ、スポンジ原液中で結晶芒硝の沈降が生じ、その結果得られるスポンジの気孔が不均一となり上記と同じ理由で好ましくない。逆に300 secより高い場合、ビスコース粘度が高過ぎ、結晶芒硝の均一

な混合が困難になり、その結果得られるスポンジの気孔が不均一となり上記と同じ理由で好ましくない。

結晶芒硝は、補強材を含まないセルローススポンジにおける粒径と同様のものでも差し支えないが、粘性の高い液体でも吸収しやすくするため、特に粒径が0.5 mm～1.5 mmの範囲とすることが好ましく、平均粒径が1 mmとすることが適当である。結晶芒硝の平均粒径が5 mmより大きいとセルローススポンジを構成する気孔（セル）の径が大きくなり、乾燥時の収縮性、膨潤回復率に悪影響を与え、得られるセルローススポンジの強度にばらつきが生じる。

また、結晶芒硝の添加量は、ビスコース中のセルロースに対し、60～100倍量、好ましくは75～85倍量（重量比）とするのが良い。

結晶芒硝の添加量がビスコース中のセルロース重量に対して50倍重量未満であると、乾燥時の見かけの密度が高くなり過ぎ、気孔壁が厚くなり、その結果得られるスポンジの柔軟性が損なわれる。また、添加量が100倍量より多くなると、混合操作においてスポンジ原液の粘度が高くなり、得られるスポンジの強度が低くなり過ぎてこのましくない。

また、補強材を含まないセルローススポンジの場合と同様に、界面活性剤のビスコースへの添加は条件を変えることなく必要に応じて行うことが出来る。

成型型の材質は、本質的には耐熱温度が100℃以上であれば使用できる。例えば、ステンレス製、プラスチック製、ガラス製、セラミック・プラスチック、テフロン等でコーティングした材質でも良い。具体的にはプラスチック類としては、例えばPTFE、ポリプロピレン、耐熱塩化ビニル、高密度ポリエチレン等が比較的安価で、かつ脱型が容易であり好ましい。

成型型に充填されたスポンジ原液は、補強材を含まないセルロースス

ポンジの場合、35℃以上70℃以内（第一温度範囲）で30分間以上24時間以内の温度保持工程を行うことが本発明では重要である。特に好ましくは、35～45℃にて60分から5時間維持して行うのが良い。具体的には、スポンジ原液の流動性がなくなるまで第一温度範囲で維持する。第一温度範囲が35℃より低いと、時間が長くなりすぎ工業的でない。また、従来のセルローススポンジの製造に行われる凝固工程における70℃を越える熱処理が、第一温度保持工程でおこなわれると、急激に二硫化炭素の気泡が発生し、得られるスポンジの気孔が不均一になり、このため柔軟性が不均一となる。また、第一温度範囲が70℃より高いと、凝固が周囲より進むために、成型型に接している部分には耳が発生し、得られるセルローススポンジの周囲と内部との強度が異なり、医療用途には適さなくなる。

スポンジ原液は、前記第一温度保持工程において完全に凝固させることはできるが、凝固に長い時間を要するため工業的に不利である。したがって、前記第一温度保持工程の後に、引き続いて90℃以上（第二温度範囲）の高温熱処理で、30分間から5時間の範囲内で維持することからなる第2温度保持工程を加えることは、凝固時間の短縮が行えるので工業的に有利な手段である。さらに好ましくは、90℃以上100℃以内の温度で、1時間から4時間の範囲内である。第二温度範囲が90℃未満だと、脱型後において定形性を有することが困難となる。その結果、吸液率や湿潤強度のバラツキが大きくなり、全体的に医療用途としてのセルローススポンジの性能が低下する。また、第二温度保持工程における熱処理が不完全だと水洗時に未凝固のスポンジ原液が溶出しスポンジの形成が不十分になる。

なお、第一温度保持工程及び第二温度保持工程は、均一に温度維持ができれば特に制限されないが、温水中に入った型内にスポンジ原液を流

し込んで行うのが熱処理を均一に工業的に行うためには好都合である。

一方、成形型に圧力充填されたスポンジ原液が、補強材を含むセルローススポンジの場合、75℃以上90℃以内で5時間以上8時間以内の温度保持工程を行うことが本発明では重要である。特に好ましくは、80～85℃にて6時間～8時間維持して行うのが良い。この際、熱処理が不完全であると、未凝固の部分が発生し、スポンジの形成が不十分になり、また、熱処理を行いつ過ぎると、着色が発生するとともに、エネルギーのロスとなり工業的に不利である。

脱型は、スポンジ原液が凝固する際収縮するので容易に行うことが出来るが、この段階で狭窄、変形をするとその時の形が記憶されるので注意が必要である。

また、前記脱型工程により得られた成形体は、水洗工程、酸再生工程、脱硫工程、漂白工程、中和工程の各工程よりなる後処理が施される。水洗工程は、スポンジ原液に添加されている結晶芒硝が完全に溶出するまで高温水で洗浄され、次いで常温水洗を行うのがよい。この水洗によって芒硝とともに界面活性剤も除去される。芒硝、界面活性剤が残留すると、医療用途としては不適當な材料となる。

次いで、酸再生工程（セルロース再生工程）は、通常のビスコースレーヨンの生成工程とほぼ同一方法によって行われ、例えば、濃度約40～100g/Lの硫酸水溶液に前記水洗処理を終えた成形体を浸漬することによって行う。この工程によってビスコースはセルロースに完全に再生される。使用する硫酸水溶液の特に好ましい範囲は50～90g/Lである。硫酸水溶液の濃度が100g/Lより高い場合はスポンジの表面が荒れる場合がある。40g/Lより少ない場合は再生が遅くなる。浸漬時間は2～30分が好ましい。2分より短い場合は完全再生に至らない。30分以上行っても再生はそれ迄に終了してい

るので、それ以上進行しない。 温度は20～50℃で行うのが良い。

20℃より低い場合は再生が遅くなり好ましくなく、50℃より高いと得られるスポンジの表面が荒れる場合があるので好ましくない。

また、脱硫工程（アルカリ洗浄工程）は、水酸化ナトリウム水溶液あるいは硫化ナトリウム水溶液にて、前記酸再生工程を経た成形体进行处理する。 この処理によって、スポンジ中の残留硫黄分を低減させることができる。 1～4 g/L濃度の水酸化ナトリウム水溶液と0.5～2 g/L濃度の硫化ナトリウム水溶液の混合溶液に浸漬して行う。 水酸化ナトリウム水溶液が1 g/L濃度より低い場合あるいは硫化ナトリウム水溶液が0.5 g/L濃度より低い場合は、硬化が得られない。 また、水酸化ナトリウム水溶液が4 g/L濃度より高い場合あるいは硫化ナトリウム水溶液が2 g/L濃度より高い場合は、スポンジ表面が荒れる場合がある。 浸漬液の温度は40～80℃が好ましい。 浸漬時間は10～60分が好ましい。 温度は40℃より低い場合あるいは浸漬時間が10分より短い場合は効果が得られにくい。 一方、温度が80℃より高い場合あるいは浸漬時間が60分より長い場合はスポンジ表面が荒れる場合がある。 具体的には、1～4 g/L濃度の水酸化ナトリウム水溶液と0.5～2.0 g/L濃度の硫化ナトリウム水溶液の混合溶液に、40℃～80℃で10～60分間浸漬し処理する。

また、漂白工程は、0.1～3.0 g/L濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液あるいは過酸化水素水溶液に常温で10～30分浸漬すれば良い。 次亜塩素酸ナトリウム濃度あるいは過酸化水素濃度が0.1 g/L濃度より低い場合は、漂白効果は得られない。 また、次亜塩素酸ナトリウム濃度あるいは過酸化水素濃度が3 g/Lより高い場合は、スポンジ表面が荒れる場合がある。 浸漬液の温度は20～50℃が好ましい。

浸漬時間は10～30分が好ましい。 温度が20℃より低い場合あ

るいは浸漬時間が10分より短い場合は、漂白効果が得られにくい。

一方、温度が50℃より高い場合あるいは浸漬時間が30分より長い場合は、スポンジ表面が荒れる場合がある。

さらに、前記漂白工程の薬剤が残存しないように水洗除去する中和工程を行った後、スポンジ内部の水分が残存しないようにニップローラ等で絞り出し、必要に応じてパーチカルカッター等で所望の厚さよりやや厚めにスライスし、45℃～50℃の温風で乾燥し、その後、145℃～155℃の温度で、5～20秒間、6.0MPa～8.0MPaの圧力を加えることにより圧縮する。この際、スポンジ原液を初めから所望の厚さよりやや厚めに凝固させ、これを圧縮することとしても良い。

そして、図1及び図2に示すように、必要に応じて施用個所に適した切り込み（例えば、創外固定器のピン間に合わせた切り込み）を、金型による抜き打ち又はカッター等で切断することにより入れることとする。なお、乾燥時の温度が高すぎると、極度に湾曲してその後の加工がしにくくなり、一方、乾燥時の温度が低いと、工業的に時間が長く掛かりすぎ好ましくない。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、(イ)及び(ロ)本願発明の創部用吸収性被覆保護材の施用方法を示す説明図である。また、第2図は、(イ)本願発明の切り込みを有する創部用吸収性被覆保護材を示す正面図、(ロ)本願発明の切り込みを有する他の創部用吸収性被覆保護材を示す正面図、(ハ)本願発明の切り込みを有する他の創部用吸収性被覆保護材を示す正面図、(ニ)本願発明の切り込みを有する他の創部用吸収性被覆保護材を示す正面図、(ホ)本願発明の切り込みを有する他の創部用吸収性被覆保護材を示す正面図である。

## 符号の説明

A . . . . .	脚部
P . . . . .	創外固定器のピン
1, 1 1, 2 1, 3 1, 4 1 . . .	創部用吸収性被覆保護材
2 . . . . .	線状切り込み
3, 3' . . . . .	挿通孔
4, 4' . . . . .	放射状切り込み
5, 5' . . . . .	開口切り込み
6 . . . . .	導入切り込み
1 0 . . . . .	セルローススポンジ
1 0 a . . . . .	端部

## 発明を実施するための形態

以下に本願発明の補強材を含まないセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材の具体的製造実施例、並びに創部へ施用した際の効果を記述する。

創部用吸収性被覆保護材の製造実施例としては、重合度 3 2 0 のセルロース 7 重量%、アルカリ 6 重量%を含むビスコースに対し、平均分子量 4 0 0 のポリエチレングリコールを対ビスコース 3 重量%、ドデシル硫酸ナトリウムを対ビスコース 0. 4 重量%及び、平均粒径が 0. 1 2 mmである結晶芒硝を対セルロース 6 5 倍重量になるよう添加し、混合することによりスポンジ原液を作製し、このスポンジ原液を、内寸 2 0 0 mm×2 0 0 mmをした耐熱ポリ塩化ビニル製の皿状容器内に、所望の厚さを 3 mmとした場合にその厚さよりもやや厚めの 1 0 mm程度となるように充填する。そして、4 0 ℃の水槽中で 6 0 分間保持し、次いで、9 0 ℃の水槽中で 1 2 0 分間保持することからなる加熱処理を行

うことにより凝固させた後、型より抜き出す。

次いで、90℃以上の沸水で脱芒硝し、得られたスポンジ中間体を50 g/Lの硫酸水溶液中に120分間浸漬してセルロースを再生し、更に、2.5 g/L濃度の苛性ソーダ水溶液と1.3 g/L濃度の硫化ソーダ水溶液の混合溶液に50℃で10分間浸漬し、脱硫処理を行った。

そして、0.2 g/L濃度の次亜塩素酸ソーダ水溶液に常温で10分浸漬して脱硫・漂白処理をした後、水洗及び乾燥し、150℃の温度で、8.0 MPaの圧力を加えることにより所望の厚さの3 mmとなるように圧縮する。そして、これを用途に合わせた大きさにカットするとともに、施用個所に応じて創外固定器のピンもしくはドレーンチューブに合わせて切り込みを入れることにより、セルローススポンジからなる矩形シート状の創部用吸収性被覆保護材とした。

次に、比較例として、上述のようにして成形した各矩形シート状の創部用吸収性被覆保護材を創部に施用した際の効果を確認するために、①スポンジのカスの付着、②変形の有無、③破れの有無、及び④交換作業のし易さ、の各項目の良し悪しを、従来品である圧縮しないシート状のセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材と比較評価することにより判定を行った。判定方法は、良いとするものを○印、良くはないが問題ないとするものを△印、問題有りとするものを×印とした3段階で評価採点することにより行い、その結果は以下の[表1]に示す。



〔表 1〕

		本願発明品		従 来 品	
形態／施用箇所	比較項目	特 定	コ メ ン ト	特 定	コ メ ン ト
シート状タイプ 腎 部	①スポンジカスの付着	○	全くなし	△	付着することがある
	②変形の有無	○	全くなし	△	変形することがある
	③破れの有無	○	全くなし	△	注意しないと破れることがある
	④交換作業のし易さ	○	装着・取外し共に良い	○	装着・取外し共に良い
片持ち型創外固定器タイプ 右上腕部	①スポンジカスの付着	○	全くなし	△	付着することがある
	②変形の有無	○	全くなし	△	変形することがある
	③破れの有無	○	全くなし	△	注意しないと破れることがある
	④交換作業のし易さ	○	装着・取外し共に良い	△	やや装着しづらい
リング型創外固定器タイプ 右下腿部	①スポンジカスの付着	○	全くなし	△	付着することがある
	②変形の有無	○	全くなし	△	変形することがある
	③破れの有無	○	全くなし	△	ねじると破れることがある
	④交換作業のし易さ	○	装着・取外し共に良い	△	やや装着しづらい

上記〔表 1〕に示すとおり、本願発明の創部用吸収性被覆保護材は、創部に対するスポンジのカスの付着が無いことは勿論のこと、滲出液の吸収性も良好で、しかも創部用吸収性被覆保護材の変形や破れも無く保形性が確実に保護されるので、従来の圧縮していない創部用吸収性被覆保護材に比して、②変形の有無、③破れの有無、及び④交換作業のし易さ、の項目の何れにおいても優れているとともに、滲出液の吸収性においても一層優れていることが分かる。

次に、本願発明の補強材を含むセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材の具体的製造実施例、並びに創部へ施用した際の効果を記述する。

創部用吸収性被覆保護材の製造実施例としては、まず、重合度 100

0 のパルプを 18.8%水酸化ナトリウム (NaOH) 中に 1 時間浸漬して膨潤させた後、粉碎して 18℃で 12 時間空気中の酸素と反応させることにより老成する。このとき、温度が低いとセルロースの重合度が十分に下がらず固いスポンジとなり、また、温度が高いと重合度が下がりすぎて強度が弱く脆いスポンジとなる。次いで、これを空気中で二硫化炭素と反応させセルロースキサントゲン酸ナトリウムにし、さらに、水、水酸化ナトリウム、繊維長 20 mm をした綿からなる補強材を加えてアルカリ濃度 7.8% で溶解しビスコースにする。このように調整したビスコースは、重合度 500 のセルロース 8 重量%、アルカリ 8 重量%を含む。

以上のように調整したビスコースは、18℃で 10 時間熟成させた後、平均分子量 500 ポリエチレングリコールを対ビスコース 4 重量%、ドデシル硫酸ナトリウムを対ビスコース 0.5 重量%及び、平均粒径が 1 mm である結晶芒硝を対セルロース 70 倍重量になるよう添加し、混合することによりスポンジ原液とする。この際、ビスコースの熟成温度が 20℃より高くなると、ビスコースの凝固が開始され、均一なスポンジ孔が出来にくくなる。

そして、このスポンジ原液を、内寸 600 mm×150 mm×100 mm をした、JIS 規格 SUS 304 製の成型型内にバック圧 3 kg で圧力充填する。そして、80℃の水槽中で 6 時間保持する加熱処理を行うことにより凝固させた後、型より抜き出す。

次いで、70℃以上の温水で脱芒硝し、得られたスポンジ中間体を 50 g/L の硫酸水溶液中に 120 分間浸漬してセルロースを再生し、更に、2.5 g/L 濃度の苛性ソーダ水溶液と 1.3 g/L 濃度の硫化ソーダ水溶液の混合溶液に 50℃で 10 分間浸漬し、脱硫処理を行い、さらに、0.2 g/L 濃度の次亜塩素酸ソーダ水溶液に常温で 10 分浸漬

して脱硫・漂白処理をした後、水洗及び乾燥を3回繰り返した。

そして、これを蔭酸処理し、所望の厚さを3mmとした場合にその厚さよりもやや厚めの10mmにスライスし、48℃温風にて乾燥した後、ニップローラで変形を矯正し、次いで、150℃の温度で、70tの圧力を加えることにより所望の厚さの3mmとなるように圧縮する。さらに、これを用途に合わせた大きさにカットするとともに、施用個所に応じて創外固定器のピンもしくはドレーンチューブに合わせて切り込みを入れることにより、セルローススポンジからなる矩形シート状の創部用吸収性被覆保護材とした。

次に、比較例として、上述のようにして成形した各矩形シート状の創部用吸収性被覆保護材を創部に施用した際の効果を確認するために、①脱落繊維の付着、②変形の有無、③破れの有無、及び④交換作業のし易さ、の各項目の良し悪しを、上述の補強材を含まない圧縮したシート状のセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材と比較評価することにより判定を行った。判定方法は、良いとするものを○印、良くはないが問題ないとするものを△印、問題有りとするものを×印とした3段階で評価採点することにより行い、その結果は以下の〔表2〕に示す。

[表 2]

		本願発明品 (補強材あり)		本願発明品 (補強材なし)	
形態／施用箇所	比較項目	判定	コメント	判定	コメント
シート状タイプ ／ 臀部	①脱落繊維の付着	○	全くなし	○	全くなし
	②変形の有無	○	全くなし	○	浸出液の状態によっては変形することがある
	③破れの有無	○	全くなし	○	取り扱い方によっては破れることもあるので注意が必要
	④交換作業のし易さ	○	装着・取外し共にし易い	○	比較的時間を要す
片持ち型創外固定器タイプ ／ 右上腕部	①脱落繊維の付着	○	全くなし	○	全くなし
	②変形の有無	○	全くなし	○	浸出液の状態によっては変形することがある
	③破れの有無	○	全くなし	○	取り扱い方によっては破れることもあるので注意が必要
	④交換作業のし易さ	○	装着・取外し共にし易い	○	比較的時間を要す
リング型創外固定器タイプ ／ 右下腿部	①脱落繊維の付着	○	全くなし	○	全くなし
	②変形の有無	○	全くなし	○	浸出液の状態によっては変形することがある
	③破れの有無	○	全くなし	○	取り扱い方によっては破れることもあるので注意が必要
	④交換作業のし易さ	○	装着・取外し共にし易い	○	比較的時間を要す

上記[表 2]に示すとおり、本願発明の補強材を含む創部用吸収性被覆保護材は、補強材を含まない創部用吸収性被覆保護材と同様に、創部に対する脱落繊維の付着が無いことは勿論のこと、滲出液の吸収性も良好で、しかも創部用吸収性被覆保護材の変形や破れが無く保形性が確実に保護されるものであり、しかも、補強材を含まない創部用吸収性被覆保護材に比して、②変形の有無、③破れの有無、及び④交換作業のし易

さ、の何れの項目においても一段と優れていることが分かる。

次に、本願発明の補強材を含まないセルローススポンジからなる可溶性の創部用吸収性被覆保護材の具体的製造実施例を記述する。

まず、前述のようにして、補強材を含まない圧縮したセルローススポンジを製造する。すなわち、重合度320のセルロース7重量%、アルカリ6重量%を含むビスコースに対し、平均分子量400のポリエチレングリコールを対ビスコース3重量%、ドデシル硫酸ナトリウムを対ビスコース0.4重量%及び、平均粒径が0.12mmである結晶芒硝を対セルロース65倍重量になるよう添加し、混合することによりスポンジ原液を作製し、このスポンジ原液を、内寸200mm×200mmをした耐熱ポリ塩化ビニル製の皿状容器内に、所望の厚さを3mmとした場合にその厚さよりもやや厚めの10mm程度となるように充填する。そして、40℃の水槽中で60分間保持し、次いで、90℃の水槽中で120分間保持することからなる加熱処理を行うことにより凝固させた後、型より抜き出す。

次いで、90℃以上の沸水で脱芒硝し、得られたスポンジ中間体を50g/Lの硫酸水溶液中に120分間浸漬してセルロースを再生し、更に、2.5g/L濃度の苛性ソーダ水溶液と1.3g/L濃度の硫化ソーダ水溶液の混合溶液に50℃で10分間浸漬し、脱硫処理を行った。

そして、0.2g/L濃度の次亜塩素酸ソーダ水溶液に常温で10分浸漬して脱硫・漂白処理をした後、水洗及び乾燥し、150℃の温度で、8.0MPaの圧力を加えることにより所望の厚さの3mmとなるように圧縮する。

このようにして製造した補強材を含まない圧縮したセルローススポンジ40gを3000mLの回転式反応容器に入れ、これに46%水酸化ナトリウム水溶液の37容量と95%エタノール63容量とからなる水

酸化ナトリウムのエタノール溶液 1500 mL を加え、よく浸潤させて 25℃ で 2 時間攪拌した。次に、この反応液中に、モノクロロ酢酸 300 g を 99.5% エタノール 450 mL に溶解したモノクロロ酢酸反応性溶液 900 mL を加え、50℃ で 4～18 時間程度攪拌した。反応終了後、得られたセルローススポンジを含む液の水素イオン濃度 (pH) を 20% 塩酸で 7.0 に調整し、さらにセルローススポンジ中の NaCl の含有量が 1% 以下になるまで 70～95% エタノール水溶液にて洗浄した。かくして処理されたセルローススポンジを乾燥し、さらに、これを用途に合わせた大きさにカットするとともに、施用個所に応じて創外固定器のピンもしくはドレーンチューブに合わせて切り込みを入れ、滅菌し、補強材を含まないセルローススポンジからなる矩形シート状の可溶性の創部用吸収性被覆保護材とした。

そして、試験例 1 として、上述の手段にて得られる可溶性の創部用吸収性被覆保護材のカルボキシメチル基の置換度 (エーテル化度) が 0.5～1.0 未満であることを確認するために、モノクロロ酢酸反応性溶液との攪拌時間に対応するエーテル化度の測定をそれぞれ行った。測定方法は、上記実施例にてモノクロロ酢酸の反応性溶液との攪拌を 2、4、8、14、18 時間行うことによりそれぞれ製造したそれぞれの可溶性の創部用吸収性被覆保護材の 1 g を細かく切り、すり合せ三角フラスコ (50 mL) 中に入れ、硝酸メタノール溶液 25 mL (メタノール 100 mL と硝酸 10 mL の混合液) を加えて 1 時間振とうする。次いで、ガラスフィルター (G3) で吸引ろ過することにより試料をトラップし、800 g/L メタノール溶液 (無水メタノール 100 mL と水 20 mL の混合液) 120 mL (40 mL × 3 回) で試料を洗浄し、最後に無水メタノール 25 mL で洗浄後、吸引ろ過し、フィルター上の試料を 105℃ で 2 時間乾燥する。さらに、水素型となった試料 0.2 g

を精密に秤量し、すり合せ三角フラスコ（100 mL）に入れ800 g / Lメタノール8 mL及び0.1 mol / L水酸化ナトリウム標準液20 mLを加え25℃で30分間振とうし、水素型の試料をナトリウム型にする。そして、過剰の水酸化ナトリウムを規定度既知の0.05 mol / Lの硫酸でフェノールフタレインを指示薬として滴定することにより行った。測定した結果を〔表3〕に示す。

〔表3〕

可溶性の創部用吸収性被覆保護材番号	エーテル化度(カルボキシメチル基の置換度)				
	攪拌反応時間 (hr)				
	2	4	8	14	18
1	0.455	0.673	0.798	0.923	0.985
2	0.473	0.685	0.808	0.930	0.990
3	0.467	0.690	0.815	0.936	0.981

上記〔表3〕に示す結果の通り、モノクロロ酢酸との反応時間が約4時間以上で、置換度0.5以上の可溶性の創部用吸収性被覆保護材を製造することが出来る。従って、モノクロロ酢酸との反応時間を制御することによりカルボキシメチル基の置換度を制御できることが分かる。

次に、本願発明の補強材を含むセルローススポンジからなる可溶性の創部用吸収性被覆保護材の具体的製造実施例を記述する。

まず、前述のようにして、補強材を含む圧縮したセルローススポンジを製造する。すなわち、重合度1000のパルプを18.8%水酸化ナトリウム（NaOH）中に1時間浸漬して膨潤させた後、粉碎して18℃で12時間空気中の酸素と反応させることにより老成する。この

とき、温度が低いとセルロースの重合度が十分に下がらず固いスポンジとなり、また、温度が高いと重合度が下がりすぎて強度が弱く脆いスポンジとなる。次いで、これを空気中で二硫化炭素と反応させセルロースキシサントゲン酸ナトリウムにし、さらに、水、水酸化ナトリウム、繊維長20mmをした綿からなる補強材を加えてアルカリ濃度7.8%で溶解しビスコースにする。このように調整したビスコースは、重合度500のセルロース8重量%、アルカリ8重量%を含む。

以上のように調整したビスコースは18℃で10時間熟成させた後、平均分子量500ポリエチレングリコールを対ビスコース4重量%、ドデシル硫酸ナトリウムを対ビスコース0.5重量%及び、平均粒径が1mmである結晶芒硝を対セルロース70倍重量になるよう添加し、混合することによりスポンジ原液とする。この際もまた、ビスコースの熟成温度が20℃より高くなると、ビスコースの凝固が開始され、均一なスポンジ孔が出来にくくなる。

そして、このスポンジ原液を、内寸600mm×150mm×100mmをした、JIS規格SUS304製の成型型内にバック圧3kgで圧力充填する。そして、80℃の水槽中で6時間保持する加熱処理を行うことにより凝固させた後、型より抜き出す。

次いで、70℃以上の温水で脱芒硝し、得られたスポンジ中間体を50g/Lの硫酸水溶液中に120分間浸漬してセルロースを再生し、更に、2.5g/L濃度の苛性ソーダ水溶液と1.3g/L濃度の硫化ソーダ水溶液の混合溶液に50℃で10分間浸漬し、脱硫処理を行い、さらに、0.2g/L濃度の次亜塩素酸ソーダ水溶液に常温で10分浸漬して脱硫・漂白処理をした後、水洗及び乾燥を3回繰り返した。

さらに、これを珪酸処理し、所望の厚さを3mmとした場合にその厚さよりもやや厚めの10mmにスライスし、48℃温風にて乾燥した後、



ニップローラで変形を矯正し、次いで、150℃の温度で、70 tの圧力を加えることにより、所望の厚さの3 mmとなるように圧縮する。

このようにして製造した補強材を含む圧縮したセルローススポンジ40 gを3000 mLの回転式反応容器に入れ、これに46 %水酸化ナトリウム水溶液の37 容量と95 %エタノール63 容量とからなる水酸化ナトリウムのエタノール溶液1500 mLを加え、よく浸潤させて25℃で2時間攪拌した。次に、この反応液中に、モノクロロ酢酸300 gを99.5 %エタノール450 mLに溶解したモノクロロ酢酸反応性溶液900 mLを加え、50℃で4～18時間程度攪拌した。反応終了後、得られたセルローススポンジを含む液の水素イオン濃度 (pH) を20 %塩酸で7.0に調整し、さらにセルローススポンジ中のNaClの含有量が1 %以下になるまで70～95 %エタノール水溶液にて洗浄した。かくして処理されたセルローススポンジを乾燥し、さらに、これを用途に合わせた大きさにカットするとともに、施用個所に応じて創外固定器のピンもしくはドレーンチューブに合わせて切り込みを入れ、滅菌し、補強材を含むセルローススポンジからなる矩形シート状の可溶性の創部用吸収性被覆保護材とした。

そして、試験例2として、上述の手段にて得られる可溶性の創部用吸収性被覆保護材のカルボキシメチル基の置換度 (エーテル化度) が0.5～1.0未満であることを確認するために、モノクロロ酢酸反応性溶液との攪拌時間に対応するエーテル化度の測定をそれぞれ行った。測定方法は、前述の補強材を含まないセルローススポンジからなる矩形シート状の可溶性の創部用吸収性被覆保護材の製造にかかる実施例で述べた試験例1と同様にして行った。測定した結果を[表4]に示す。

[表 4]

可溶性の創 部用吸収性 被覆保護材 番号	エーテル化度(カルボキシメチル基の置換度)				
	攪 拌 反 応 時 間 (hr)				
	2	4	8	1 4	1 8
1	0.462	0.680	0.811	0.932	0.987
2	0.458	0.682	0.807	0.921	0.974
3	0.470	0.674	0.823	0.922	0.969

上記 [表 4] に示す結果の通り、前述の補強材を含まないセルローススポンジからなる矩形シート状の可溶性の創部用吸収性被覆保護材の場合と同様に、モノクロロ酢酸との反応時間が約 4 時間以上で、置換度 0.5 以上の可溶性の創部用吸収性被覆保護材を製造することが出来た。従って、補強材を含むセルローススポンジの場合も、モノクロロ酢酸との反応時間を制御することによりカルボキシメチル基の置換度を制御できることが分った。

次に、試験例 3 として、本願発明の可溶性の創部用吸収性被覆保護材についての可溶性を確認するために、上記実施例にて製造した補強材を含むセルローススポンジからなる可溶性の創部用吸収性被覆保護材（モノクロロ酢酸との反応時間が 1 4 時間のもの）の 0.95% 食塩水と純水に対する可溶性を測定した。測定方法は、可溶性の創部用吸収性被覆保護材 1 g を（1 w/v % になるように）、100 mL の 0.95% 食塩水及び水に添加し、25℃で攪拌しながら、目視で不溶物が消失するまでの時間を観察した。その結果を [表 5] に示す。

[表 5]

可溶性の創傷用吸収性 被覆保護材番号	溶解するまでの時間 (分)	
	純 水	0.95%食塩水
1	4 0	6 2
2	3 8	6 4
3	3 8	6 1
4	4 1	6 3
5	3 9	6 4

上記 [表 5] に示す結果の通り、本願発明の可溶性の創部用吸収性被覆保護材は、水にも食塩水にも確実に、かつ、速やかに完全に溶解するものであることが分かる。すなわち、補強材を含む場合でも、セルロースからなる補強材を選択することで、補強材もカルボキシメチル化され、水にも食塩水にも確実に溶解するようになる。したがって、可溶性の創部用吸収性被覆保護材を創傷部に適用した場合、創傷部の炎症等を惹起する危険性のある不溶性の異物が残存することは無い。

次に、試験例 4 として、本願発明の補強材を含むセルローススポンジからなる可溶性の創部用吸収性被覆保護材を、ビーグル犬（4 匹）を用いた実験的な創外固定でのピン刺入部に施用した際の止血効果と創傷治癒効果について調べた。全身麻酔下に、ビーグル犬の左脛骨に創外固定器を装着した後、骨幹部を骨切りした。手術終了後に、図 2（ロ）に示したように Y 字スリットを入れた可溶性の創部用吸収性被覆保護材を用いて、近位あるいは遠位のピン刺入部を被覆した（各  $n = 2$ ）。対照として、補強材を含む圧縮したシート状のセルローススポンジから

なる創部用吸収性被覆保護材を用いた。このように、各ピン刺入部を被覆した後、創外固定器ごと包帯で巻き上げ保護し、術後2～3日に1回目の包帯交換を、5～7日に2回目の包帯交換を行った。そして、包帯交換毎に、各創部用吸収性被覆保護材を新しいものに交換し、ピン刺入部の止血効果及び創傷治癒効果を調べた。止血効果及び創傷治癒効果は、ピン刺入部の新鮮出血の程度及び創収縮の程度を指標とした。

ピン刺入部の新鮮出血の程度及び創収縮の程度を、グレードが高いほど効果が認められるように、4グレード（I～IV）に分類した。新鮮出血の程度は、創外固定器のピン（直径4 mm）の断面積に対する新鮮出血部の面積比で表した。すなわち、新鮮出血部位の面積がピン断面積の2倍以上をグレードI、ピン断面積の1倍以上2倍未満をグレードII、ピン断面積の0.5倍以上1倍未満をグレードIII、新鮮出血部位を認めない場合をグレードIVとした。創収縮の程度は、創外固定器のピンの直径に対する創幅で表した。創幅の測定は、ピンを刺入する際に切開を加えた方向とは直角方向の創幅を、刺入したピンの辺縁近傍で行った。創幅がピン直径の1.5倍以上をグレードI、ピン直径の1倍以上1.5倍未満をグレードII、ピン直径の0.5倍以上1倍未満をグレードIII、ピン直径の0.5倍未満をグレードIVとした。各包帯交換時のグレード観察で、前観察日（1回目の包帯交換では手術当日が該当し、2回目の包帯交換では1回目の包帯交換日が該当する）でのグレード観察結果と比較し、グレードが1段階上がった場合に1点、2段階上がった場合に2点、3段階上がった場合を3点として数値化し、効果を判定した。各判定結果は、ビーグル犬1個体での遠位側および近位側のピン刺入部各3箇所の合計点を算出し、さらにビーグル犬個体数（遠位側および近位側とも $n = 2$ ）の平均値で表した。そして、創外固定器の遠位側ピン刺入部における判定結果を〔表6〕に、また、創外固定

器の近位側ピン刺入部における判定結果を〔表 7〕にそれぞれ示す。

なお、2 回目包帯交換時の判定結果は、1 回目包帯交換時の判定結果を持ち点として加算し、数値化したものである。

〔表 6〕

		本願発明品 (可溶性)	本願発明品 (非可溶性)
止血効果	1 回目包帯交換時判定	3 . 0	2 . 0
	2 回目包帯交換時判定	5 . 5	5 . 5
創傷治癒効果	1 回目包帯交換時判定	2 . 0	1 . 5
	2 回目包帯交換時判定	4 . 5	4 . 5

〔表 7〕

		本願発明品 (可溶性)	本願発明品 (非可溶性)
止血効果	1 回目包帯交換時判定	2 . 0	0 . 5
	2 回目包帯交換時判定	6 . 5	4 . 0
創傷治癒効果	1 回目包帯交換時判定	1 . 5	0 . 0
	2 回目包帯交換時判定	3 . 5	0 . 5

上記〔表 6〕に示すように、創外固定器の遠位側ピン刺入部での観察で、本願発明の可溶性の創部用吸収性被覆保護材は、補強材を含む圧縮したシート状のセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材に

比較し、1回目の包帯交換時判定において、止血効果及び創傷治癒効果の両方でやや優れた結果を得た。一方、上記〔表7〕に示すように、創外固定器の近位側ピン刺入部での観察で、本願発明の可溶性の創部用吸収性被覆保護材は、補強材を含む圧縮したシート状のセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材に比較し、全ての包帯交換時の判定において、一段と優れた止血効果及び創傷治癒効果を示した。

なお、創外固定器の遠位及び近位側のピン刺入部での滲出液の量は、一般に近位側の方が多いとされる。それは、遠位側に比較し近位側の方が、筋肉等の軟部組織に富むことが原因している。このような、滲出液の量が多い創傷部位においても、本願発明のセルローススポンジを構成するグルコース単位中の水酸基を置換度（エーテル化度）が0.5～1.0未満となるように部分的にカルボキシメチル化したセルロース繊維からなる可溶性の創部用吸収性被覆保護材は、補強材を含む圧縮したシート状のセルローススポンジからなる創部用吸収性被覆保護材の持つ良好な吸収性に加え、創傷部からの滲出液により溶解し、優れた創部の止血効果並びに創傷治癒効果を示すことが判明した。

#### 産業上の利用可能性

以上のように本願発明の圧縮された創部用吸収性被覆保護材は、吸収性及び保液性に一層優れているため、従来のセルローススポンジを用いた薄厚シート状の創部用吸収性被覆保護材と同様に、滲出液の多いケースに特に有効であり、創部から滲出液が漏れを生じて衣服やシーツ等を汚して不衛生なものとしてしまったり、滲出液の漏れを防ぐために頻繁に交換しなければならないという煩わしさを解消することが出来ることは勿論のこと、密度が濃く強度が増したものとなることから、創部からの滲出液を必要以上に多く吸収した場合でも、保形性が劣って柔軟なもの

となり、該創部用吸収性被覆保護材の創部からの取り外し時に変形してその作業がし辛くなってしまうたり、その破れを生じてしまう恐れをなくすことが出来ることとなる。

また、本願発明の圧縮された創部用吸収性被覆保護材は、吸収性及び保液性等の各効果を高めるために単に用いるセルローススポンジの厚みを増すこと、すなわち、使用するセルローススポンジを増量したのではなく、さらに圧縮することにより当初の特定形状（すなわち、シート状）を維持することとしたものであるので、使用するセルローススポンジを増量することで厚みが増して立体的になってしまう場合の創部への装着し辛さや、ピンセットを用いて操作している間に滅菌済みの創部用吸収性被覆保護材が他所に触れて汚染等されてしまう恐れを防ぐことが出来、該創部用吸収性被覆保護の装着作業を、スムーズにかつ、清潔に行うことが出来ることとなる。

しかも、補強材を含むセルローススポンジの場合、スポンジ原液に含まれる芒硝の粒径を大きく、具体的には0.5mm～1.5mmの範囲とすることにより、スポンジを構成する気孔（セル）の径が適度に大きくなり、粘性の高い液体でも吸収しやすくなる。

また、本願発明の圧縮された創部用吸収性被覆保護材は、上述した通り、使用するセルローススポンジを増量したにも関わらず、従来のセルローススポンジを用いた薄厚シート状の創部用吸収性被覆保護材と同様に、保形性を有する薄厚シート体であるので、例えば、創外固定器のピンのピン刺入部に装着する場合でも、切り込みが形成された創部用吸収性被覆保護材を該ピンに向かって差し込むように装着することで簡単に固定することが出来ることとなるとともに、たとえ、創部が腫脹していたとしても痛みを伴わせたり、圧痕を形成することなく、容易に装着・固定することが出来るといった従来の効果を損なってしまうことも無

い。そして、切り込みが形成された創部用吸収性被覆保護材は、上記創外固定器のピンへの装着・固定に限らず、ドレーンチューブ、気管切開チューブ、又はヘその緒等に対する装着・固定にも何ら支障を及ぼすものでもない。

また、本願発明の圧縮された創部用吸収性被覆保護材は、補強材を用いた場合であってもその種類や形態を選択することで、補強材を用いない場合と同様に、脱落繊維が発生し難いもの（リントフリー）とすることが出来る。

さらに、本願発明の圧縮かつカルボキシメチル化された可溶性の創部用吸収性被覆保護材は、上述の圧縮した創部用吸収性被覆保護材が有する優れた操作性及び吸収性に加え、創傷部からの滲出液により溶解することで、優れた創部の止血効果並びに創傷治癒効果を示すので、滲出液が多い創傷部の被覆に特に有効である。



## 請 求 の 範 囲

1. ビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合した補強材を含まないスポンジ原液に熱処理を施して凝固させることにより製造してなるセルローススポンジであって、凝固したセルローススポンジを圧縮することによりシート状に形成してなることを特徴とするセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材。
2. 天然繊維からなる補強材を含むビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合したスポンジ原液に熱処理を施して凝固させることにより製造してなるセルローススポンジであって、凝固したセルローススポンジを圧縮することによりシート状に形成してなることを特徴とするセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材。
3. 補強材は、少なくとも長さが1 mm以下をした天然繊維を含まないことを特徴とする請求項2に記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材。
4. 結晶芒硝は、粒径が0.5 mm～1.5 mmの大きさをしたものであることを特徴とする請求項2又は3に記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材。
5. セルローススポンジは、セルロース分子を構成するグルコース単位中の水酸基を置換度が0.5～1.0未満となるようにカルボキシメチル化した天然もしくは再生セルロース繊維からなるものであることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載のセルローススポンジを用いた可溶性の創部用吸収性被覆保護材。
6. 創外固定器のピン又はドレーンチューブ等を挿入するための切り込みを形成してなることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材。

7. 切り込みは、セルローススポンジの一端部から略中央部へ向かう線状切り込みと該略中央部を部分的に切欠する挿通孔とから形成されてなるものであることを特徴とする請求項6に記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材。

8. 切り込みは、セルローススポンジの一端部から略中央部へ向かう線状切り込みと該略中央部において少なくとも二方向へ広がる放射状切り込みとから形成されてなるものであることを特徴とする請求項6に記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材。

9. 切り込みは、セルローススポンジの一端部から略中央部へ向かう開口切り込みと該略中央部を部分的に切欠する挿通孔とから形成されてなるものであることを特徴とする請求項6に記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材。

10. 切り込みは、セルローススポンジの一端部から略中央部へ向かう開口切り込みと該略中央部において少なくとも二方向へ広がる放射状切り込みとから形成されてなるものであることを特徴とする請求項6に記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材。

11. ビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合した補強材を含まないスポンジ原液を、35℃～70℃の温度範囲で熱処理を施して所望の厚さよりやや厚めに凝固させ、次いで、凝固したセルローススポンジを圧縮することにより所望の厚さのシート状に形成してなることを特徴とするセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材の製造方法。

12. ビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合した補強材を含まないスポンジ原液を、35℃～70℃の温度範囲で熱処理を施す第一の温度保持工程により流動性が無くなるまで所望の厚さよりやや厚めに凝固させ、引き続き90℃～100℃の温度範囲で熱処理を施す第二の温度保持工程により完全に凝固させ、次いで、凝固したセルローススポンジ

を洗浄、乾燥させた後、圧縮することにより所望の厚さのシート状に形成してなることを特徴とするセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材の製造方法。

13. 天然繊維からなる補強材を含むビスコースと結晶芒硝とを主原料として混合したスポンジ原液を、75℃～90℃の温度範囲で熱処理を施して凝固させ、次いで、凝固したセルローススポンジを所望の厚さよりやや厚めにスライスし、その後、これを圧縮することにより所望の厚さのシート状に形成してなることを特徴とするセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材の製造方法。

14. セルローススポンジの圧縮は、温度を掛けながら行ってなることを特徴とする請求項11乃至13の何れかに記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材の製造方法。

15. セルローススポンジの圧縮は、145℃～155℃の温度で、6.0MPa～8.0MPaの圧力を加えることにより行ってなることを特徴とする請求項14に記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材の製造方法。

16. 圧縮したセルローススポンジを水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、モノクロロ酢酸溶液と反応させてセルロース分子を構成するグルコース単位中の水酸基を置換度が0.5～1.0未満となるようにカルボキシメチル化し、精製してなることを特徴とする請求項11乃至15の何れかに記載のセルローススポンジを用いた可溶性の創部用吸収性被覆保護材の製造方法。

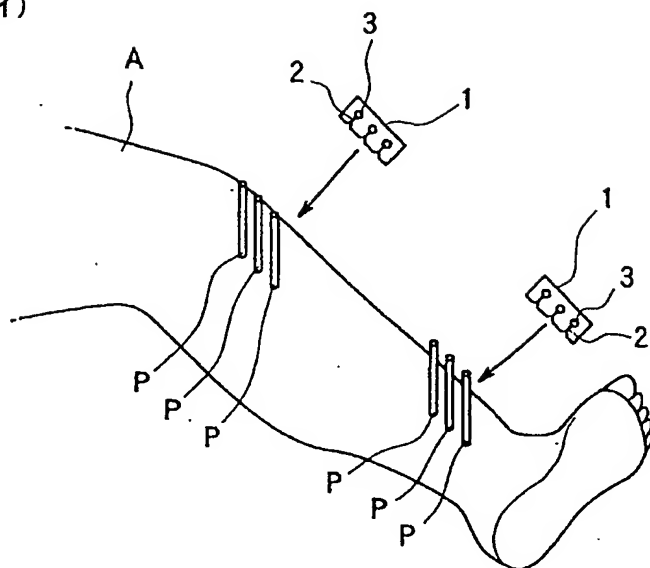
17. モノクロロ酢酸溶液とは4～18時間反応させてなることを特徴とする請求項16に記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材の製造方法。

18. セルローススポンジを圧縮することによりシート状に形成した後、

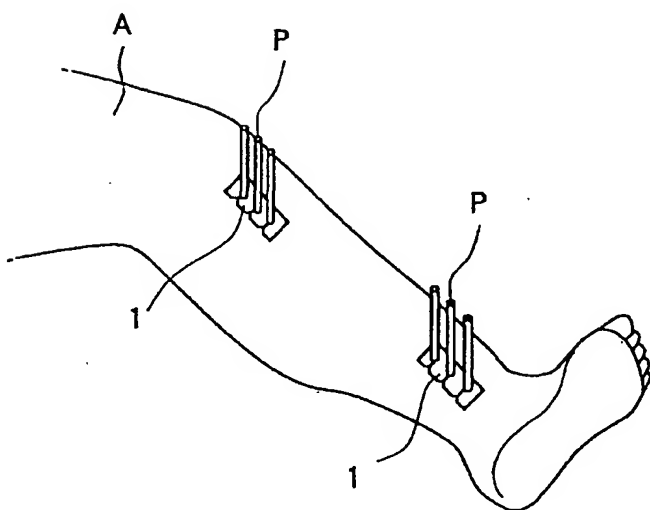
又は、さらに、カルボキシメチル化し精製した後、創外固定器のピンやドレーンチューブ、又は気管切開チューブ等を挿入するための切り込みを形成してなることを特徴とする請求項 1 1 乃至 1 7 の何れかに記載のセルローススポンジを用いた創部用吸収性被覆保護材の製造方法。

第 1 図

(イ)

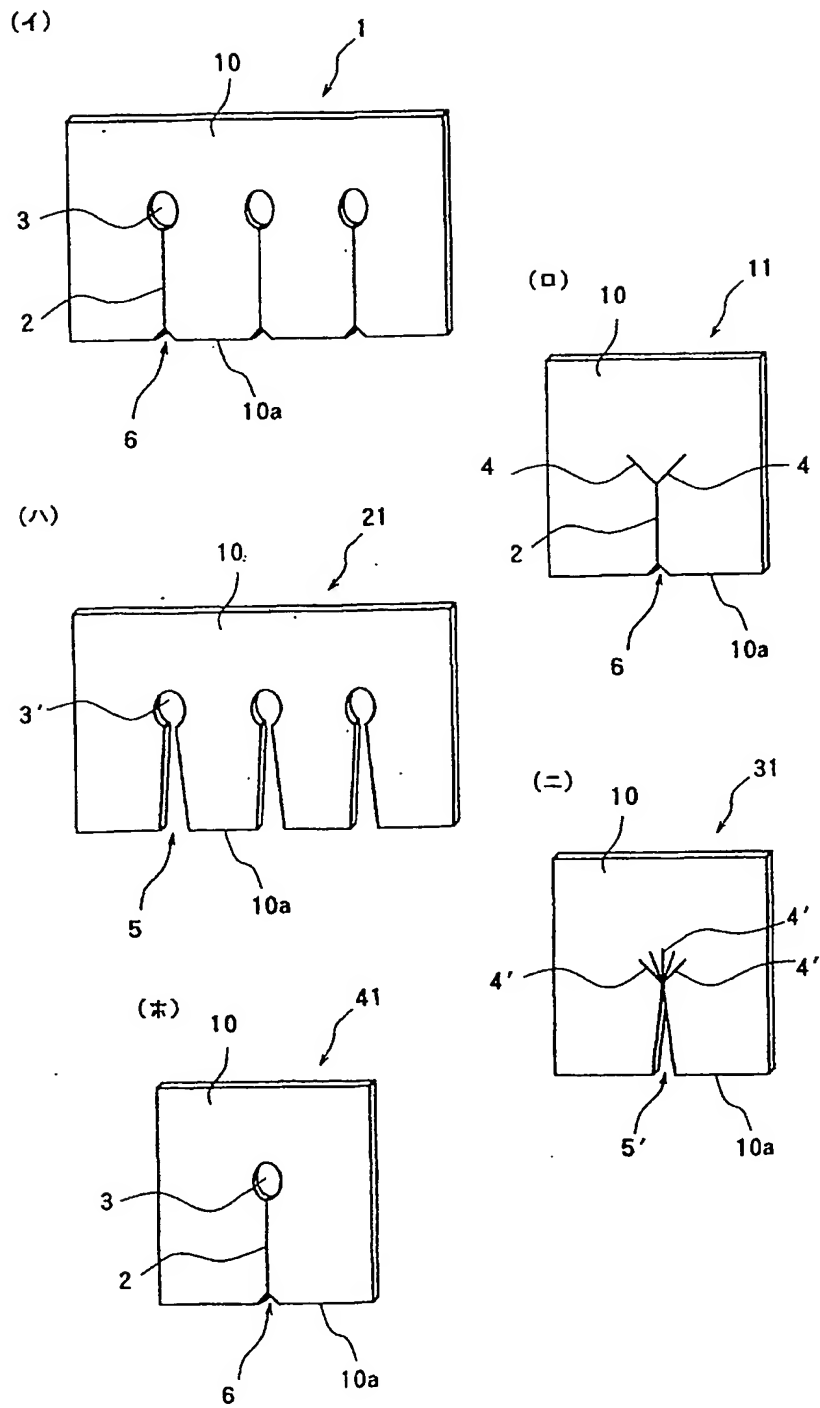


(ロ)



2/2

第 2 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07631

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> A61F13/36, A61L15/28, A61B17/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> A61F13/00-13/84, A61L15/00-15/64, A61B17/00-17/92

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-254219 A (Kabushiki Kaisha Hogi Medical), 19 September, 2000 (19.09.00), Claims; working example & JP 3072596 B1	1-18
Y	EP 293208 A1 (Lion Corporation), 30 November, 1988 (30.11.88), Full text & JP 63-294853 A Full text & JP 1-145061 A	1-18
Y	JP 3-109067 A (Lion Corporation), 09 May, 1991 (09.05.91), Claims; page 2, upper right column to lower left column; working example (Family: none)	1-18
Y	JP 6-263911 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 20 September, 1994 (20.09.94), Claims; Par. No. [0012]; working example (Family: none)	2-10, 13-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
27 September, 2001 (27.09.01)

Date of mailing of the international search report  
09 October, 2001 (09.10.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07631

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-160843 A (Lion Corporation), 20 June, 1990 (20.06.90), Claims; page 2, upper right column; working example (Family: none)	2-10,13-18
Y	WO 94/16746 A1 (Courtaulds, PLC), 04 August, 1994 (04.08.94), Claims; working example; page 6, line 27 to page 8, line 11 & JP 8-505790 A Claims; working example; page 10, line 20 to page 12, line 7 & AU 9458633 A            & EP 680344 A1 & CZ 9501827 A3        & BR 9406261 A & SK 9500926 A3        & US 6075177 A	5-10,16-18



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/07631

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> A61F13/36, A61L15/28, A61B17/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> A61F13/00-13/84, A61L15/00-15/64, A61B17/00-17/92

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-254219 A (株式会社ホギメディカル) 19. 9月. 2000 (19. 09. 00), 特許請求の範囲, 実施例, & JP 3072596 B1	1-18
Y	EP 293208 A1 (LION CORPORATION) 30. 11月. 1988 (30. 11. 88), 全文参照, & JP 63-294853 A, 全文参照, & JP 1-145061 A	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 09. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

荒木 英 則



4C

9736

電話番号 03-3581-1101 内線 3450

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 3-109067 A (ライオン株式会社) 9. 5月. 1991 (09. 05. 91), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄-左下欄, 実施例(ファミリーなし)	1-18
Y	JP 6-263911 A (日清紡績株式会社) 20. 9月. 1994 (20. 09. 94), 特許請求の範囲, 【0012】, 実施例 (ファミリーなし)	2-10, 13-18
Y	JP 2-160843 A (ライオン株式会社) 20. 6月. 1990 (20. 06. 90), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄, 実施例 (ファミリーなし)	2-10, 13-18
Y	WO 94/16746 A1 (COURTAULDS PLC) 4. 8月. 1994 (04. 08. 94), 特許請求の範囲, 実施例, 第6頁27行-第8頁11行, & JP 8-505790 A, 特許請求の範囲, 実施例, 第10頁20行-第12頁7行, & AU 9458633 A, & EP 680344 A1, & CZ 9501827 A3, & BR 9406261 A, & SK 9500926 A3, & US 6075177 A	5-10, 16-18